

BEST AVAILABLE COPY**Production of water-dispersible polyurethanes having ionic groups and hydrophilic side chains**

Patent number: DE2551094
Publication date: 1977-05-26
Inventor: NOLL KLAUS DR; GRAMMEL JUERGEN DR; MECKEL WALTER DR
Applicant: BAYER AG
Classification:
- international: C08G18/83
- european: C08G18/08B; C08G18/50F5D
Application number: DE19752551094 19751114
Priority number(s): DE19752551094 19751114

Also published as:

US4092286 (A1)
NL7612627 (A)
JP52062400 (A)
GB1503299 (A)
FR2331581 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE2551094

Abstract of corresponding document: **US4092286**

The present invention relates to water-dispersible polyurethane elastomers having a substantially linear molecular structure, characterized by (A) LATERAL POLYALKYLENE OXIDE POLYETHER CHAINS HAVING A CONTENT OF ETHYLENE OXIDE UNITS OF FROM ABOUT 0.5 TO 10% BY WEIGHT, BASED ON THE POLYURETHANE AS A WHOLE AND (B) A CONTENT OF $=N(+)=$, $-COO(-)$ or $-SO_3(-)$ groups of from about 0.1 to 15 milliequivalents per 100 g, TO AQUEOUS DISPERSIONS OF THESE WATER-DISPERSIBLE POLYURETHANE ELASTOMERS AND TO PROCESSES FOR PRODUCING THESE WATER-DISPERSIBLE POLYURETHANE ELASTOMERS.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2551094 C2

⑤ Int. Cl. 4:
C08 G 18/83

⑳ Aktenzeichen: P 25 51 094.5-44
㉑ Anmeldetag: 14. 11. 75
㉒ Offenlegungstag: 26. 5. 77
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 21. 5. 87

DE 2551094 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Noll, Klaus, Dr.; Grammel, Jürgen, Dr., 5000 Köln,
DE; Meckel, Walter, Dr., 4040 Neuss, DE

㉖ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:
NICHTS-ERMITTELT

㉗ In Wasser dispergierbare Polyurethane und Verfahren zu ihrer Herstellung

DE 2551094 C2

Patentansprüche

1. In Wasser dispergierbare Polyurethane mit im wesentlichen linearer Molekülstruktur, erhältlich durch Umsetzung von organischen Diisocyanaten mit im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion difunktionellen, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 6000 unter Mitverwendung von sowohl

a) Diisocyanaten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten als auch

b) im Sinne der Polyadditionsreaktion mono- oder difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen

als die Dispergierbarkeit von Polyurethanen gewährleistenden Aufbaukomponenten mit hydrophilen Gruppen, bzw. in derartige hydrophile Gruppen überführbaren Gruppen, wobei die zumindest teilweise Überführung der letztgenannten Gruppen in hydrophile Gruppen während oder anschließend an die Polyadditionsreaktion erfolgt, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Kettenverlängerungsmittel eines unter 500 liegenden Molekulargewichts in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten tri- und höherfunktionellen Aufbaukomponenten in geringen Anteilen und gegebenenfalls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, wobei die Art und Menge bzw. Neutralisierungs- und Quarternierungsgrad der Komponenten a) und b) so bemessen ist, daß im erhaltenen Polyurethan 1 bis 20 Pseudomilliäquivalent an seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten pro 100 g vorliegen, wobei ein Pseudomilliäquivalent einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 0,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polyurethan, entspricht, und 0,1 bis 15 Milliäquivalent an $=N^+=$, $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ -Gruppen pro 100 g vorhanden sind, wobei die Summe der Pseudomilliäquivalent pro 100 g, gemäß a) + der Milliäquivalent pro 100 g gemäß b), im Bereich von 5 bis 30 liegt.

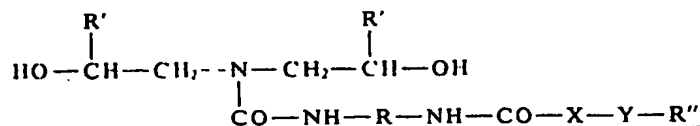
2. Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Polyurethanen mit im wesentlichen linearer Molekülstruktur des Anspruchs 1 durch Umsetzung von organischen Diisocyanaten mit im Sinne der Isocyanatadditionsreaktion difunktionellen, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 6000 unter Mitverwendung von die Dispergierbarkeit der Polyurethane gewährleistenden Aufbaukomponenten mit hydrophilen Gruppen bzw. in derartige hydrophile Gruppen überführbaren Gruppen, wobei die zumindest teilweise Überführung der letztgenannten Gruppen in hydrophile Gruppen während oder anschließend an die Polyadditionsreaktion erfolgt, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Kettenverlängerungsmittel eines unter 500 liegenden Molekulargewichts in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1 sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten tri- und höherfunktionellen Aufbaukomponenten in geringen Anteilen und gegebenenfalls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aufbaukomponenten mit hydrophilen Gruppen bzw. mit in hydrophile Gruppen überführbaren Gruppen sowohl

a) Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten als auch

b) im Sinne der Isocyanat-Polyadditionsreaktion mono- oder difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen

verwendet, wobei die Art und Menge bzw. Neutralisierungs- oder Quarternierungsgrad der Komponenten a) und b) so bemessen wird, daß im erhaltenen Polyurethan 0,5 bis 10 Gew.-% an in die Seitenketten eingebauten Ethylenoxid-Einheiten und 0,1 bis 15 Milliäquivalent pro 100 g an $=N^+=$, $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ -Gruppen vorliegen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) ein Diol der allgemeinen Formel



eingesetzt wird, in welcher

R ein zweiwertiger Rest ist, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 112 bis 1000 erhalten wird,

- R' Wasserstoff oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,
 X ein zweiwertiger Polyalkylenoxid-Rest mit 5 bis 90 Alkylenoxid-Einheiten ist, in dem mindestens 40% dieser Alkylenoxid-Einheiten Ethylenoxid-Einheiten und die restlichen Alkylenoxid-Einheiten Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxid-Einheiten darstellen,
 Y Sauerstoff oder ein NR'''-Rest ist und
 R'' und R''' gleich oder verschieden sind und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) Sulfonatgruppen aufweisende Diole mit aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen oder Diamine mit aliphatisch gebundenen primären und/oder sekundären Aminogruppen einsetzt.
 5. Verwendung der in Wasser dispergierbaren Polyurethane nach Anspruch 1 als wäßrige Dispersion.

Beschreibung

Wäßrige Dispersionen von Polyurethanen oder Polyurethanharnstoffen sind seit langem bekannt, vgl. z. B. Angewandte Chemie, 82 (1970), Seiten 53 bis 63; DE-OS 23 14 512 oder 23 14 513, und besitzen ein hohes Qualitätsniveau.

Nicht zuletzt die Tatsache, daß viele dieser Dispersionen frei von Emulgatoren sind, trägt zu diesem hohen Niveau bei. Sie enthalten auf chemischem Wege eingebaute hydrophile Zentren, die Selbstemulgierbarkeit der ansonsten hydrophoben Elastomere bewirkt. Dieser Weg, Selbstemulgierbarkeit herbeizuführen, hat zwei Hauptvorteile gegenüber der Verwendung von Emulgatoren:

- 1) Es werden weniger hydrophile Zentren benötigt.
- 2) Der eingebaute Emulgator kann in aus solchen Elastomer-Dispersionen gebildeten Formkörpern nicht wandern. Gewöhnlich beeinflußt ein solches Verhalten das Eigenschaftsbild erheblich.

Besonders der erstgenannte Vorteil setzt die Wasserempfindlichkeit der aus selbstemulgierten Polyurethanen hergestellten Formkörpern erheblich herab. Die in den bekannten, in Wasser dispergierbaren Polyurethanen bzw. Polyurethanharnstoffen eingebauten hydrophilen Zentren können sowohl salzartige, d. h. ionische Gruppen, als auch hydrophile nichtionische Gruppen darstellen.

Zu den erstgenannten "Polyurethanionomeren" gehören sowohl chemisch fixierte Kationen, d. h. insbesondere chemisch eingebaute Ammoniumionen aufweisende Polyurethane als auch chemisch fixierte Anionen, d. h. insbesondere chemisch eingebaute Sulfonat- oder Carboxylatgruppen aufweisende Polyurethane. Zu den letztgenannten "nichtionischen, in Wasser dispergierbaren" Polyurethanen gehören insbesondere die seitenständige Polyethylenoxidketten aufweisenden Polyurethane bzw. Polyurethanharnstoffe gemäß DE-OS 23 14 512 und 23 14 513.

Die Dispersionen dieser Polyurethane besitzen je nach Art des hydrophilen Zentrums verschiedene charakteristische Eigenschaftsbilder. So sind Polyurethanionomerdispersionen, da die in ihnen enthaltenen Salzgruppen in ihrer Löslichkeit praktisch nicht temperaturabhängig sind, gegen Erhitzen bis zum Sieden stabil, nichtionische Dispersionen koagulieren dagegen bereits beim Erhitzen auf mittlere Temperatur von ca. 60°C, da die Polyethylenoxid-Seitenketten bei höherer Temperatur ihre Löslichkeit in Wasser allmählich verlieren. Im Gegensatz zu Ionomen sind diese Dispersionen aber gegen den Zusatz praktisch unbegrenzter Mengen an Elektrolyten beständig und auch nach dem Gefrieren und Auftauen stabil.

Durch die Erfindung werden nunmehr in Wasser dispergierbare Polyurethane zur Verfügung gestellt, die in Form ihrer wäßrigen Dispersion sowohl den Vorteil einer ausgezeichneten Frost- und Elektrolytbeständigkeit als auch den Vorteil einer sehr guten Temperaturbeständigkeit aufweisen. Wie nämlich überraschend gefunden wurde, gelingt die Herstellung derartiger in Wasser dispergierbarer Polyurethanelastomere dann, wenn in das Polyurethan sowohl Ethylenoxid-Einheiten aufweisende hydrophile Seitenketten als auch ionische Gruppen eingebaut sind.

Dies ist durchaus überraschend, da sich herausstellte, daß Mischungen von wäßrigen Dispersionen ionischer und nichtionischer Polyurethane keineswegs eine derartige Kombination erstrebenswerter Eigenschaften aufweisen. Derartige Mischungen weisen vielmehr vor allem die Nachteile der Einzelbestandteile auf.

Wie des weiteren überraschend gefunden wurde, ist es bei kombiniertem Einbau ionischer und seitenständiger, nichtionischer hydrophiler Gruppen möglich, die Gesamtkonzentration an hydrophilen Gruppen wesentlich geringer zu halten als dies bei ausschließlichem Einbau von ionischen bzw. nichtionischen Gruppen möglich ist, ohne das physikalische Eigenschaftsbild der Dispersionen nachteilhaft zu verändern. Die Teilchengröße der in einer wäßrigen Polyurethandispersion vorliegenden dispergierten Partikel steht in engem Zusammenhang mit der Konzentration an hydrophilen Gruppen im dispergierten Polyurethan, und zwar ist im allgemeinen die Polyurethandispersion um so feinteiliger, je höher der Gehalt an eingebauten hydrophilen Gruppen ist.

Mit der Senkung des Anteils an hydrophilen Zentren wird die Neigung von aus solchen Polyurethandispersionen hergestellten Überzügen, Wasser unter Quellung aufzunehmen, geringer und der bei Dispersionen nie völlig zu vermeidende Rückgang der mechanischen Festigkeit im feuchten Zustand kleiner. Dies ist, besonders bei der Verwendung der aus den erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanen erhaltenen Dispersionen für die Herstellung von elastischen Überzügen auf textilen Substraten, sehr vorteilhaft.

Gegenstand der Erfindung sind somit in Wasser dispergierbare Polyurethane mit im wesentlichen linearer Molekülstruktur, erhältlich durch Umsetzung von organischen Diisocyanaten mit im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion difunktionellen, endständigen, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome auf-

weisenden organischen Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 6000 unter Mitverwendung von sowohl

- 5 a) Diisocyanaten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten als auch
b) im Sinne der Polyadditionsreaktion mono- oder difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen

10 als die Dispergierbarkeit von Polyurethanen gewährleistenden Aufbaukomponenten mit hydrophilen Gruppen, bzw. in derartige hydrophile Gruppen überführbaren Gruppen, wobei die zumindest teilweise Überführung der letztgenannten Gruppen in hydrophile Gruppen während oder anschließend an die Polyadditionsreaktion erfolgt, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Kettenverlängerungsmittel eines unter 500 liegenden Molekulargewichts in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten tri- und höherfunktionellen Aufbaukomponenten in geringen Anteilen und gegebenenfalls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, wobei die Art und Menge bzw. Neutralisierungs- und Quarternierungsgrad der Komponenten a) und b) so bemessen ist, daß im erhaltenen Polyurethan 1 bis 20 Pseudomilliäquivalent an seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten pro 100 g vorliegen, wobei ein Pseudomilliäquivalent einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 0,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polyurethan, entspricht, und 0,1 bis 15 Milliäquivalent an $=N^+$, $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ -Gruppen pro 100 g vorhanden sind, wobei die Summe der Pseudomilliäquivalent pro 100 g, gemäß a) + der Milliäquivalent pro 100 g gemäß b), im Bereich von 5 bis 30 liegt.

25 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von solchen in Wasser dispergierbaren Polyurethanen mit im wesentlichen linearer Molekülstruktur durch Umsetzung von organischen Diisocyanaten mit im Sinne der Isocyanatadditionsreaktion difunktionellen, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 6000 unter Mitverwendung von die Dispergierbarkeit der Polyurethane gewährleistenden Aufbaukomponenten mit hydrophilen Gruppen bzw. in derartige hydrophile Gruppen überführbaren Gruppen, wobei die zumindest teilweise Überführung der letztgenannten Gruppen in hydrophile Gruppen während oder anschließend an die Polyadditionsreaktion erfolgt, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Kettenverlängerungsmittel eines unter 500 liegenden Molekulargewichts in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1 sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten tri- und höherfunktionellen Aufbaukomponenten in geringen Anteilen und gegebenenfalls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Aufbaukomponenten mit hydrophilen Gruppen bzw. mit in hydrophilen Gruppen überführbaren Gruppen sowohl

- 40 a) Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten als auch
b) im Sinne der Isocyanat-Polyadditionsreaktion mono- oder difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen

50 verwendet, wobei die Art und Menge bzw. Neutralisierungs- oder Quarternierungsgrad der Komponenten a) und b) so bemessen wird, daß im erhaltenen Polyurethan 0,5 bis 10 Gew.-% an in die Seitenketten eingebauten Ethylenoxid-Einheiten und 0,1 bis 15 Milliäquivalent pro 100 g an $=N^+$, $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ -Gruppen vorliegen.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen in Wasser dispergierbaren Polyurethane als wäßrige Dispersion.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete organische Diisocyanate sind solche der allgemeinen Formel $R(NCO)_2$, wobei R für einen organischen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem organischen Diisocyanat des Molekulargewichtsbereichs von 112 bis 1400, vorzugsweise von 140 bis 400, erhalten wird. Besonders bevorzugte, für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Diisocyanate sind solche der angegebenen allgemeinen Formel, bei welchen R für einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Typische Vertreter von für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt geeigneten organischen Diisocyanaten sind z. B. Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan oder auch aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, aus diesen Isomeren bestehende Gemische, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 1,5-Diisocyanatonaphthalin.

65 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete, im Sinne der Isocyanat-Polyaddition difunktionelle, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen aufweisende Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 300 bis 6000, vorzugsweise von 500 bis 3000, sind insbesondere

1. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Dihydroxypolyester aus Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Tetrahydrophthalsäure, und Diolen, wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 2-Methylpropandiol-1,3 oder die verschiedenen isomeren Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane; 5
2. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polylactone, wie z. B. die auf den unter 1. genannten zweiwertigen Alkoholen gestarteten Polymerisate des ϵ -Caprolactons;
3. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polycarbonate, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der unter 1. genannten Dirole mit Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind;
4. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyether, wie z. B. die unter Verwendung von zweiwertigen Startermolekülen, wie Wasser, den unter 1. genannten Diolen oder 2 NH-Bindungen aufweisenden Aminen hergestellten Polymerisate bzw. Mischpolymerisate des Styroloxids, Propylenoxids, Tetrahydrofurans, Butylenoxids oder Epichlorhydrins. Auch Ethylenoxid kann anteilmäßig mitverwendet werden mit der Maßgabe, daß der verwendete Polyether maximal ca. 10 Gew.-% an Ethylenoxid enthält. Im allgemeinen werden jedoch solche Polyether eingesetzt, die ohne Mitverwendung von Ethylenoxid erhalten wurden; 10
5. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polythioether, Polythiomischether und Polythioetherester; 15
6. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyacetale, beispielsweise aus den unter 1. genannten Diolen und Formaldehyd; sowie 20
7. difunktionelle, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Polyetherester. 25

Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Dihydroxypolyester, Dihydroxypolylactone, Dihydroxypolyether und Dihydroxypolycarbonate eingesetzt.

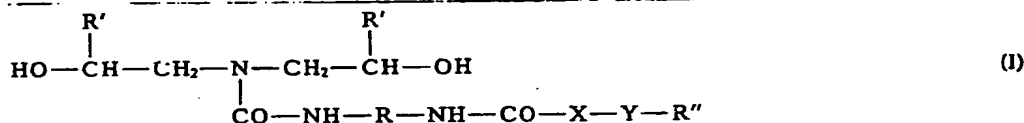
Als beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der selbst dispergierbaren Polyurethane mitzuverwendende Kettenverlängerungsmittel eines unter 300 liegenden Molekulargewichts kommen beispielsweise die bei der Herstellung der Dihydroxypolyester beschriebenen niedermolekularen Dirole oder auch Diamine, wie Diaminoethan, 1,6-Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan und 1,2-Propylendiamin, oder auch Hydrazin, Aminosäurehydrazide, Hydrazide von Semicarbazidocarbonsäuren, Bis-hydrazide und Bis-semicarbazide in Betracht.

Neben den genannten im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen Aufbaukomponenten können in besonderen Fällen, in welchen eine geringe Verzweigung der Polyurethane erwünscht ist, auch die in der Polyurethanchemie an sich bekannten tri- und höherfunktionellen Aufbaukomponenten in geringen Anteilen mitverwendet werden. 35

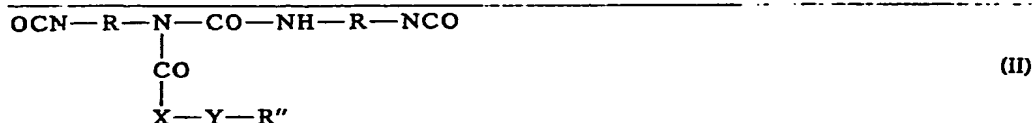
Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden sowohl

- a) beliebige Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten als auch 40
- b) beliebige Mono- oder Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion mono- oder difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen mitverwendet. 45

Zu den bevorzugten hydrophilen Aufbaukomponenten mit seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten gehören sowohl Verbindungen der allgemeinen Formel



und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel 55



Besonders bevorzugte Aufbaukomponenten a) sind solche der erstgenannten allgemeinen Formel (I).

In den allgemeinen Formeln (I) und (II) stehen 65

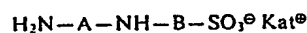
- R für einen zweiwertigen Rest, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat der allgemeinen Formel $\text{R}(\text{NCO})_2$ der vorstehend genannten Art erhalten wird,
- R' für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugs-

- R'' weise für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,
für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
X für eine Polyalkylenoxidskette mit 5 bis 90, vorzugsweise mit 20 bis 70 Kettengliedern, welche zumindest zu 40%, vorzugsweise zumindest zu 65% aus Ethylenoxid-Einheiten bestehen und die neben den Ethylenoxid-Einheiten aus Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxid-Einheiten bestehen, wobei unter den letztgenannten Einheiten Propylenoxid-Einheiten bevorzugt sind,
Y für Sauerstoff oder einen —NR'''-Rest steht, wobei R''' bezüglich seiner Definition R'' entspricht.

- 10 Die Herstellung der Verbindungen der vorstehend genannten allgemeinen Formeln (I) und (II) kann gemäß den Verfahrensweisen der DE-OS 23 14 512 bzw. 23 14 513 erfolgen, wobei in Ergänzung der dort gemachten Offenbarung darauf hingewiesen wird, daß anstelle der dort als Ausgangsmaterial erwähnten monofunktionellen Polyetheralkohole auch solche eingesetzt werden können, deren Polyethersegment außer Ethylenoxid-Einheiten auch bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf Polyethersegment an Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxid-, vorzugsweise Propylenoxid-Einheiten aufweisen. Der Anteil derartiger "gemischter Polyethersegmente" kann in speziellen Fällen spezifische Vorteile mit sich bringen.

- 15 Erfindungswesentliche Aufbaukomponenten b) sind beispielsweise im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion mono- oder difunktionelle Vertreter der im US-Patent 34 79 310, Spalte 4, Zeile 11, bis Spalte 6, Zeile 9, beispielhaft erwähnten Verbindungen bzw. die entsprechenden durch einfache Neutralisation oder Quarternierung zugänglichen Verbindungen mit salztartigen Gruppen. Geeignete Neutralisations- oder Quarternierungsmittel sind beispielsweise die in dieser US-PS in Spalte 6, Zeilen 14 bis 39, genannten Verbindungen.

Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren als Aufbaukomponente b) Sulfonatgruppen aufweisende aliphatische Dirole der in der DE-OS 24 46 440 beschriebenen Art oder Diaminosulfonate der allgemeinen Formel



(III)

eingesetzt, in welcher

- 30 A und B für aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise jeweils für den Ethylenrest, stehen und in welcher
Kat[⊕] ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumkation oder vorzugsweise ein Natrium- oder Kaliumkation bedeuten.

- 35 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird Art und Menge der Komponenten a) so gewählt, daß in den erfindungsgemäßen Polyurethanen 0,5 bis 10, vorzugsweise 1,5 bis 6 Gew.-% an in den Seitenketten eingebauten Ethylenoxid-Einheiten —CH₂—CH₂—O— vorliegen. Die Art und Menge bzw. der Neutralisations- oder Quarternierungsgrad der Komponenten b) wird beim erfindungsgemäßen Verfahren so gewählt, daß in den erfindungsgemäßen Polyurethanen 0,1 bis 15 Milliäquivalent pro 100 g, vorzugsweise 0,4 bis 12 Milliäquivalent pro 100 g an —N[⊕]—, —COO[⊖] oder —SO₃[⊖]-Gruppen vorliegen. Vorzugsweise liegt die Summe der Anzahl der Milliäquivalent eingebauter ionischer Gruppen pro 100 g Polyurethan plus der Anzahl an "Pseudomilliäquivalent" an eingebauten seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten pro 100 g Polyurethan bei 5 bis 30 und besonders bevorzugt zwischen 8 und 25.

- 45 Unter einem "Pseudomilliäquivalent" an seitenständig eingebauten Ethylenoxid-Einheiten soll hierbei die Menge an innerhalb einer seitenständigen Polyalkylenoxid-Kette eingebauten Ethylenoxid-Einheiten verstanden werden, die zur Dispergierbarkeit des Polyurethans in Wasser den gleichen Beitrag liefert wie ein Milliäquivalent an eingebauten ionischen Gruppen. Die Wirksamkeit der vorstehend genannten ionischen Gruppen bezüglich ihres Beitrags zur Dispergierbarkeit des Polyurethans hängt ausschließlich von der Anzahl der Milliäquivalent ionischer Gruppen und nicht von der Art der ionischen Gruppen ab. Bei den wäßrigen Polyurethandispersionen hängt der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Polyurethanteilchen von der Konzentration der eingebauten hydrophilen Zentren im Polyurethan ab. So steigt im allgemeinen die mittlere Teilchengröße bei ansonsten analogem Aufbau des Polyurethans mit sinkender Konzentration an hydrophilen Zentren. Wie sich aufgrund eingehender Studien der Anmelderin herausstellte, kann man in einem beliebigen, in Wasser dispergierbaren ausschließlich ionisch modifizierten Polyurethan bei ansonsten völlig analogem Molekulaufbau die ionischen Gruppen stets durch eine bestimmte Menge an seitenständig innerhalb einer Polyetherkette angeordnetem Ethylenoxid so ersetzen, daß ein entsprechendes ausschließlich nichtionisch modifiziertes Polyurethan erhalten wird, das in in Wasser dispergierter Form die gleiche mittlere Teilchengröße aufweist (wobei eine analoge Herstellungsweise der Polyurethandispersion vorausgesetzt wird), wenn die im ionisch modifizierten Polyurethan vorliegenden Milliäquivalent an ionischen Gruppen durch die gleiche Anzahl an "Pseudomilliäquivalent" an nicht ionischen Gruppen ersetzt werden. So entsprechen einem Milliäquivalent an eingebauten ionischen Gruppen 0,5 g an seitenständig innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Ethylenoxid-Einheiten. Unter einem "Pseudomilliäquivalent" an nichtionischen Gruppen sind demzufolge 0,5 g an seitenständig innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Ethylenoxid-Einheiten zu verstehen. Demzufolge weist beispielsweise eine wäßrige Dispersion eines ausschließlich ionisch modifizierten Polyurethans mit einem Gehalt an 12 Milliäquivalent pro 100 g an einer der genannten ionischen Gruppen dispergierte Polyurethanpartikel mit dem gleichen mittleren Teilchendurchmesser auf wie eine analog aufgebaute und hergestellte ausschließlich nichtionisch modifizierte Polyurethandispersion mit einem Gehalt an 6 g pro 100 g an seitenständig innerhalb einer Polyetherkette eingebautem Ethylenoxid.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der selbstdispersierbaren Polyurethane kann nach den an sich bekannten Methoden der Polyurethanchemie sowohl nach dem Einstufen- als auch dem Zweistufen-Verfahren (Prepolymer-Verfahren) erfolgen.

Bei der Herstellung der selbstdispersierbaren Polyurethane kommen die Reaktionspartner in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1, vorzugsweise von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1, zum Einsatz. Bei der Verwendung eines NCO-Überschusses entstehen dabei naturgemäß NCO-Gruppen aufweisende Verbindungen, die bei ihrer Überführung in eine wäßrige Dispersion mit dem Wasser unter Kettenverlängerung zu dem dispergierten Endprodukt weiterreagieren. Dementsprechend beinhaltet das angegebene Äquivalentverhältnis alle am Aufbau der erfindungsgemäßen Polyurethane beteiligten Komponenten inklusive dem gegebenenfalls in Form wäßriger Lösungen verwendeten Aminogruppen aufweisenden Kettenverlängerungsmittel, nicht jedoch den Anteil des zur Dispergierung der Polyurethane eingesetzten Wassers, welches mit gegebenenfalls vorliegenden NCO-Gruppen aufweisenden Verbindungen unter Kettenverlängerungsreaktion reagiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden im übrigen gegebenenfalls im Reaktionsgemisch vorliegende Sulfonsäuregruppen oder Carboxylgruppen (Komponente b)) nicht als gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen betrachtet, was sich angesichts der Reaktionsträgheit dieser Gruppen gegenüber Isocyanatgruppen rechtfertigt.

Sowohl bei der Durchführung des Einstufen- als auch des Zweistufen-Verfahrens kann in Gegenwart oder auch Abwesenheit von Lösungsmitteln gearbeitet werden. Geeignete Lösungsmittel, insbesondere wenn — wie nachstehend beschrieben — während oder im Anschluß an die Polyurethanherstellung die Überführung der Polyurethane in eine wäßrige Dispersion beabsichtigt ist, sind beispielsweise mit Wasser mischbare, gegenüber Isocyanatgruppen indifferente Lösungsmittel mit einem unter 100°C liegenden Siedepunkt, wie z. B. Aceton oder Methylethylketon.

Bei der Durchführung des Einstufenverfahrens werden bevorzugt die unter 1. bis 7. genannten difunktionellen, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 500 bis 6000 mit den hydrophilen Kettenverlängerungsmitteln a) und b) sowie dem gegebenenfalls mitzuverwendenden Kettenverlängerungsmittel eines unter 500 liegenden Molekulargewichts gemischt. Der so erhaltenen Mischung wird anschließend das Diisocyanat in Abwesenheit von Lösungsmitteln zugegeben, wonach das Reaktionsgemisch vorzugsweise bei 50 bis 150°C liegenden Temperaturen, gegebenenfalls nach Zugabe der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren zur Reaktion gebracht wird. Die Menge der Diisocyanate wird hierbei so gewählt, daß ein NCO/OH-Verhältnis von 0,8 bis 1,05 vorliegt. Während der Reaktion steigt die Viskosität der Reaktionsmischung an, so daß der Mischung nach und nach eines der genannten Lösungsmittel zugegeben wird. Schließlich wird eine organische Lösung des ausreagierten Polyurethans erhalten, deren Konzentration vorzugsweise auf 10 bis 70, insbesondere auf 15 bis 55 Gew.-% Feststoff eingestellt wird. Bei diesem Einstufen-Verfahren empfiehlt sich insbesondere die Verwendung von Dihydroxysulfonaten, Dihydroxysulfonsäuren oder tertiären Aminen mit 2 alkoholischen Hydroxylgruppen als Komponente b). Falls als Komponente b) Verbindungen eingesetzt werden, welche in ionische Gruppen überführbare Gruppen aufweisen, empfiehlt sich diese Überführung durch an sich bekannte Neutralisation oder Quarternierung im Anschluß an die Polyadditionsreaktion entweder in organischer Lösung oder dergestalt, daß das in organischer Lösung vorliegende Polyurethan während seiner Überführung in eine wäßrige Dispersion durch im Wasser vorliegende Neutralisationsmittel neutralisiert wird.

Die Überführung der gelösten Polyurethanelastomeren in eine wäßrige Dispersion erfolgt dann zweckmäßigerweise durch Zugabe von Wasser zu der gerührten Lösung. Dabei wird in vielen Fällen die Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion durchlaufen, wonach sich unter gleichzeitiger Überwindung eines Viskositätsmaximums der Umschlag in eine Öl-in-Wasser-Emulsion ergibt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels bleibt eine rein wäßrige stabile Dispersion zurück.

Bei der Durchführung des Zweistufenverfahrens wird vorzugsweise zunächst in der Schmelze aus überschüssigem Diisocyanat, höhermolekularer Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der unter 1. bis 7. beispielhaft genannten Art sowie hydrophilen Aufbaukomponenten a) und gegebenenfalls b) unter Einhaltung eines NCO/OH-Verhältnisses von 1,1 : 1 bis 3,5 : 1, vorzugsweise von 1,2 : 1 bis 2,5 : 1, in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder auch bereits in Gegenwart von Lösungsmitteln ein NCO-Prepolymere hergestellt, welches bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen wird. Die so erhaltene Lösung des Prepolymeren kann dann in an sich bekannter Weise mit dem Kettenverlängerungsmittel der vorstehend beispielhaft aufgeführten Art eines unter 500 liegenden Molekulargewichts zur Reaktion gebracht werden. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen empfiehlt sich eine besondere Variante des Zweistufenverfahrens, bei welcher die beschriebene Lösung des NCO-Prepolymeren mit der Lösung des Kettenverlängerungsmittels — hier werden bevorzugt die genannten Diamine bzw. Hydrazinderivate als Kettenverlängerungsmittel eingesetzt — in geringen Mengen Wasser oder einem Wasser/Lösungsmittelgemisch so versetzt werden, daß das NCO/NH-Verhältnis zwischen 2,5 und 1,05 liegt. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder auch vorzugsweise bei 25 bis 60°C erfolgen. Durch nachträgliche Zugabe des restlichen Wassers und anschließende Entfernung des Lösungsmittels wird schließlich die Polyurethan-Dispersion erhalten. Es ist bei dieser Verfahrensvariante jedoch auch möglich, das Kettenverlängerungsmittel in der Gesamtmenge des in der Dispersion schließlich vorliegenden Wassers (50—200 Gew.-%, bezogen auf festes Polyurethan) zu lösen. Bei der Durchführung des Zweistufenverfahrens ist es durchaus möglich und oft auch bevorzugt, die Komponente b) nicht in das Prepolymere einzubauen, sondern vielmehr wäßrige Lösungen von Diaminocarboxylaten oder Diaminosulfonaten, insbesondere der Art der vorstehend genannten allgemeinen Formel (III) bei der beschriebenen Kettenverlängerungsreaktion anstelle oder in Kombination mit den vorstehend genannten Diaminen bzw. Hydrazinderivaten einzusetzen.

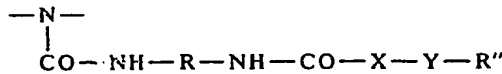
Das beschriebene Zweistufenverfahren kann jedoch auch ohne größere Schwierigkeiten lösungsmittelfrei

durchgeführt werden, und zwar dergestalt, daß man das beschriebene NCO-Prepolymere lösungsmittelfrei herstellt und als Schmelze in das Wasser einrührt, wobei auch hier die genannten Aminogruppen aufweisenden ionischen oder nichtionischen Kettenverlängerungsmittel in im Wasser gelöster Form vorliegen können.

Bei beiden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei welchen Lösungsmittel mitverwendet werden, liegt die vorstehend definierte Summe an Milliäquivalent an ionischen plus "Pseudomilliäquivalent" an nichtionischen Gruppen im Bereich von 5 bis 15, vorzugsweise von 8 bis 15. Bei der letztgenannten lösungsmittelfreien Herstellung der Polyurethandispersionen nach dem Zweistufenverfahren liegt diese Summe zwischen 10 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 25.

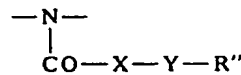
Die erfindungsgemäßen in Wasser dispergierbaren Polyurethane sind von überwiegend linearem Molekularaufbau und sind durch einen Gehalt an seitenständig innerhalb einer Polyetherkette eingebautem Ethylenoxid von 0,5 bis 10, vorzugsweise von 1,5 bis 6 Gew.-%, und einem Gehalt an $=N^+=$, $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ -Gruppen von 0,1 bis 15, vorzugsweise von 0,4 bis 12 Milliäquivalent pro 100 g gekennzeichnet. Vorzugsweise ist die seitenständige Polyalkylenoxiddkette, die die erfindungswesentlichen Ethylenoxid-Einheiten aufweist über Gruppierungen

i) der allgemeinen Formel



oder

ii) der allgemeinen Formel



verbunden, wobei

R, R'', X und Y die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Polyurethane nach beliebigen Verfahren in wäßrige Dispersionen überführt werden. Zu erwähnen wären hier als Beispiele die Dispergierung ohne Verwendung von Lösern, z. B. durch Vermischung der Polyurethanschmelze mit Wasser in Geräten, die hohe Schergefälle erzeugen können, sowie die Verwendung von sehr geringen Mengen Lösungsmitteln zur Plastifizierung bei der Verarbeitung in den gleichen Geräten, weiterhin die Zuhilfenahme nicht mechanischer Dispergiermittel, wie Schallwellen extrem hoher Frequenz. Schließlich ist auch bei Polyurethanharnstoffen die Kettenverlängerung nach der Überführung des Prepolymers in eine wäßrige Emulsion möglich. Es können jedoch auch einfache Mischer, z. B. Rührkessel oder sogenannte Durchlaufmischer Verwendung finden, da die Polyurethane gemäß Erfindung selbstdispersierbar sind.

Die dispergierten Polyurethane besitzen eine mittlere Teilchengröße von 10 m μ bis 5 μ , vorzugsweise von 200 bis 800 m μ , wobei naturgemäß der optische Dispersions- oder Tyndall-Effekt bei Dispersionen mit Teilchengrößen unterhalb 500 m μ aufzutreten beginnt. Liegt die Summe der Milliäquivalent an ionischen und der Pseudomilliäquivalente an nichtionischen Gruppen unter etwa 10, so können auch mittlere Teilchendurchmesser zwischen 5 μ und 50 μ erhalten werden. Derartige Dispersionen sind beispielsweise für die Herstellung von Polyurethanpulvern von Interesse.

Das rheologische Verhalten der Dispersionen, auf das im einzelnen nicht eingegangen werden soll, hängt von der Teilchengröße und der Konzentration ab. Beim Übergang zu kleineren Teilchen nimmt die Viskosität zu, außerdem tritt unterhalb einer Größe von ca. 100 m μ eine zunehmend höhere Fließgrenze auf (Bingham-Körper). Unbeschadet dieser Abhängigkeit erhöht sich die Viskosität mit zunehmender Konzentration, die bei dieser Klasse von Dispersionen bis zu 65% betragen kann, z. T. bis zu einer Größe von 5 Pa · s.

Die Dispersionen sind trotz ihres Gehaltes an ionischen Gruppen weitgehend unempfindlich gegen Elektrolyte; dies erlaubt z. B. die sauer katalysierte Vernetzung der Latexteilchen mit Formaldehyd oder Formaldehydderivaten; ebenso ist ihre Pigmentierung mit elektrolyt-aktiven Pigmenten oder Farbstoffen möglich. Eine weitere Eigenschaft der erfindungsgemäßen Dispersionen ist ihre thermische Koagulierbarkeit, dies macht sie zur Verarbeitung zu wasserdampfdurchlässigen Folien durch einfaches Erhitzen geeignet.

Die Dispersionen können mit anderen Dispersionen verschnitten werden, wie z. B. mit Polyvinylacetat, Polyethylen-, Polystyrol-, Polybutadien-, Polyvinylchlorid-, Polyacrylat- und Copolymerisat-Kunststoff-Dispersionen. Auch der Zusatz von an sich bekannten chemisch nicht fixierten, vorzugsweise ionischen Emulgatoren ist möglich, jedoch selbstverständlich nicht erforderlich.

Schließlich können auch Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Ruß- und Kieselsäuresole, Aluminium-, Ton-, Asbest-Dispersionen in die Dispersion eingearbeitet werden.

Die Dispersionen der Polyurethane in Wasser sind meist stabil, lager- und versandfähig und können zu beliebig späterem Zeitpunkt, z. B. formgebend, verarbeitet werden. Sie trocknen im allgemeinen unmittelbar zu formstabilen Kunststoffüberzügen auf, jedoch kann die Formgebung der Verfahrensprodukte auch in Gegenwart von an sich bekannten Vernetzungsmitteln erfolgen. Je nach der gewählten chemischen Zusammensetzung und dem Gehalt an Urethangruppen erhält man Polyurethane mit unterschiedlichen Eigenschaften. So können weiche klebrige Massen, thermoplastische und gummielastische Produkte der verschiedensten Härtegrade bis

zu glasharten Duroplasten erhalten werden. Die Hydrophile der Produkte kann ebenfalls in gewissen Grenzen schwanken. Die elastischen Produkte lassen sich bei höheren Temperaturen, beispielsweise 100 bis 180°C, thermoplastisch verarbeiten, sofern sie nicht chemisch vernetzt sind.

Die Verfahrensprodukte sind zur Beschichtung bzw. zum Überziehen und zum Imprägnieren von gewebten und nichtgewebten Textilien, Leder, Papier, Holz, Metallen, Keramik, Stein, Beton, Bitumen, Hartfaser, Stroh, Glas, Porzellan, Kunststoffen der verschiedensten Art und Glasfasern, zur antistatischen und knitterfreien Ausrüstung, als Binder für Vliese, Klebstoffe, Haftvermittler, Kaschierungsmittel, Hydrophobiermittel, Weichmacher, Bindemittel, z. B. für Kork- oder Holzmehl, Glasfasern, Asbest, papierartige Materialien, Plastik- oder Gummiabfälle, keramische Materialien, als Hilfsmittel im Zeugdruck und in der Papierindustrie, als Zusatz von Polymerisaten, als Schlichtemittel, beispielsweise für Glasfasern, und zur Lederausrüstung geeignet.

Vorzugsweise werden die Dispersionen bzw. Pasten dabei auf eine poröse Unterlage appliziert, die anschließend mit dem Fertigprodukt verbunden bleibt, wie z. B. gewebte oder nichtgewebte textile Gebilde bzw. Fasermatten, Filze oder Vliese, auch Papiervliese, Schaumstoff-Folien oder Spaltleder, die vermöge ihrer Saugwirkung eine sofortige Verfestigung des Überzuges bewirken. Anschließend wird bei erhöhter Temperatur getrocknet und gegebenenfalls verpreßt. Die Trocknung kann aber auch auf glatten porösen oder nichtporösen Materialien, Stahlblech, Silikon-Kautschuk und Aluminiumfolie, erfolgen, wobei das fertige Flächengebilde anschließend abgehoben und als solches verwendet bzw. nach dem Umkehrverfahren durch Kleben, Flammkaschieren, Kalandern auf ein Substrat aufgebracht wird. Die Applikation nach dem Umkehrverfahren kann dabei zu einem beliebigen Zeitpunkt vorgenommen werden.

Durch Mitverwendung von Vinylpolymerisaten oder aktiven bzw. inaktiven Füllstoffen kann man die Eigenschaften der Verfahrensprodukte abwandeln. Verwendbar sind beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate, die gegebenenfalls (teilweise) verseift und/oder mit Vinylchlorid gepfropft sein können, Styrol-Butadien-Copolymerisate, Ethylen-(P)ropyl-Copolymerisate, Polyacrylate, Ruß, Kieselsäure, Asbest, Talkum, Kaolin, Titandioxid, Glas als Pulver oder in Form von Fasern und Cellulose. Je nach gewünschtem Eigenschaftsbild und Verwendungszweck der Endprodukte können bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf Gesamttrockensubstanz, solcher Füllstoffe im Endprodukt enthalten sein.

Selbstverständlich können auch Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher oder die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Zusätze beigelegt werden.

Die Trocknung der nach verschiedenen Applikationstechniken erhaltenen Produkte kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen. Die im Einzelfall zu wählende Trocknungstemperatur, die außer von der chemischen Zusammensetzung des Materials vor allem vom Feuchtigkeitsgehalt, der Trockenzeit und der Schichtdicke abhängt, wird leicht durch einen Vortest ermittelt. Bei gegebener Erhitzungszeit muß die Trockentemperatur in jedem Fall unter der Verfestigungstemperatur liegen.

Anschließend können die Flächengebilde zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit ihrer Oberfläche mit einer Appretur überzogen werden. Bevorzugt werden hierfür wiederum wäßrige Dispersionen oder Lösungen verwendet.

Aus feinteiligen Dispersionen und Solen erhaltene sehr harte Polyurethane sind als Einbrennlacke und teilweise sogar als lufttrocknende Lacke geeignet. Sie verbinden hohe Härte und Elastizität mit gutem Hochglanz und — bei Verwendung mit aliphatischen Diisocyanaten — mit guter Licht- und Wetterechtheit.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Zusammensetzung, Herstellung und einige physikalische Eigenschaften erläutern.

Beispiel 1

1632 Teile eines Polyesterdiols aus Hexandiol-1,6, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und Adipinsäure der OH-Zahl 63 wird bei 100°C im Vakuum von etwa 14 Torr entwässert und nach Zugabe von 90 Teilen einer Verbindung aus äquivalenten Teilen (i) eines Polyethermonoalkohols aus n-Butanol, Ethylenoxid und Propylenoxid (im Molverhältnis 83 : 17) der OH-Zahl 30, (ii) Hexandiisocyanat-1,6 und (iii) Diethanolamin mit einem Gemisch aus 244,2 Teilen 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylhexylisocyanat und 185 Teilen Hexandiisocyanat-1,6 versetzt. Die Mischung wird bei 100°C so lange gerührt, bis sie einen Gehalt von 4,6 Gew.-% NCO aufweist. Nach dem Abkühlen auf 50 bis 60°C werden 3200 Teile wasserfreien Acetons zugegeben. In diese acetonische Lösung wird ein Gemisch von 107 Teilen 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 13,3 Teilen (2-Aminoethyl)-2-aminoethanolsulfonsäurem Natrium und 10 Teilen Hydrazinmonohydrat, gelöst in 260 Teilen Wasser, langsam eingerührt. Nach 10minütigem Nachrühren werden unter lebhaftem Rühren 2280 Teile Wasser langsam eingerührt. Dabei bildet sich eine bläulich-weiße Dispersion des Festkörpers in einer Mischung aus Wasser und Aceton. Nach der destillativen Entfernung des Acetons bleibt eine wäßrige Dispersion des Festkörpers mit einer Konzentration von 50 Gew.-%. Die Messung des Teilchendurchmessers mit Hilfe der Lichtstreuung ergibt einen Wert von 200 ± 20 nm.

Der Festkörper der Dispersion enthält 2,6 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 3,07 Milliäquivalent Sulfonatgruppen ($-\text{SO}_3^-$) auf 100 g Festkörper.

Vergleichsversuch 1 (Vergleich im Hinblick auf DE-OS 23 14 512)

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Polyurethandispersion aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

1581 Teilen des Polyesterdiols von Beispiel 1,
157,5 Teilen des in Beispiel 1 beschriebenen Addukts aus (i), (ii) und (iii).

244 Teilen	3-Isocyanato-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat,
185 Teilen	Hexandiisocyanat-1,6,
119 Teilen	3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin,
10 Teilen	Hydrazinmonohydrat und
2290 Teilen	Wasser.

Die Dispersion besitzt einen Festkörpergehalt von 50 Gew.-%. Die Bestimmung der Teilchendurchmesser ergibt einen Wert von 190 ± 20 nm. Der Festkörper enthält 4,53 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente.

Vergleichsversuch 2 (Polyurethan-Ionomer)

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Dispersion aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

1700 Teilen	des Polyesterdiols von Beispiel 1,
302 Teilen	Hexandiisocyanat-1,6,
16,8 Teilen	Ethandiamin-1,2,
53,2 Teilen	(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäurem Natrium und
3108 Teilen	Wasser.

Die Dispersion besitzt einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-%. Die Bestimmung des Teilchendurchmessers ergibt einen Wert von 200 ± 20 nm. Der Festkörper enthält 13,5 Milliäquivalent Sulfonatgruppen ($-\text{SO}_3^-$) auf 100 g Festkörper.

Proben der Dispersionen aus dem Beispiel 1 und den Vergleichsversuchen 1 und 2 wurden in folgenden Versuchen verwendet:

- 1) 5 ml einer Dispersion werden in verschließbare 10-ml-Polyethylengefäße abgefüllt und für 6 Stunden in einem Kühlfach von -10°C abgestellt. Im 24-Stundenrhythmus wird dieser Vorgang dreimal wiederholt. Die Stabilität der Dispersion wird nach dem letzten Auftauen visuell beurteilt.
- 2) In einem 250-ml-Rührgefäß werden 80 ml Dispersion bei Raumtemperatur gerührt. In die Dispersion taucht eine mit einem pH-Meter verbundene Glaselektrode ein. Aus einer Bürette werden insgesamt 80 ml 0,1n-HCl-Lösung langsam zugetropft. Dabei erniedrigt sich der pH-Wert. Es wird der pH-Wert bestimmt, bei dem die Koagulation des Festkörpers beginnt, bzw. an dem die Ausbildung eines klaren Serums zu beobachten ist.
- 3) In einem 250-ml-Rührgefäß werden 100-ml-Proben der Dispersionen bei konstanter Rührgeschwindigkeit für 10 h bei verschiedenen, thermoplastisch geregelten Temperaturen gerührt. Beurteilt werden Stabilität und Viskosität der Dispersionen nach Beendigung der Versuche.

Ergebnisse:

	Beispiel 1	Vergleichsversuch 1	Vergleichsversuch 2
1. Versuch			
stabil		stabil	instabil
kein Sediment		kein Sediment	käsiger Festkörper
dünnflüssig		dünnflüssig	dünnflüssiges Serum (nach 1 Zyklus)
2. Versuch			
nach Zugabe der Gesamtmenge:		nach Zugabe der Gesamtmenge:	Ausfällung eines käsigen
stabil, dünnflüssig		stabil, dünnflüssig	Niederschlags bei pH = 1,8
3. Versuch			
bei 50°C stabil		Viskositäts-erhöhung	stabil
bei 70°C geringe Viskositäts-erhöhung		geliert	stabil
bei 90°C merkl. Viskositäts-erhöhung, jedoch flüssig		Ausfällung	stabil

Vergleichsversuch 3 (Vergleich im Hinblick auf DE-AS 14 95 745)

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Dispersion aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

1360 Teilen	des Polyesterdiols von Beispiel 1,
310 Teilen	eines Polyethylenoxidpolyetherdiols der OH-Zahl 72,

302 Teilen	Hexandiisocyanat-1,6,
51 Teilen	3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin,
49,4 Teilen	(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsaurem Natrium und
3109 Teilen	Wasser.

Die Dispersion besitzt einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-%. Die Dispersion ist bis auf eine leichte Opazität klar und verfestigt sich nach 3wöchigem Stehen bei Raumtemperatur zu einer gallerartigen Masse.

Vergleichsversuch 4 (Vergleich im Hinblick auf DE-AS 14 95 745)

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Dispersion aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

1530 Teilen	des Polyesterdiols von Beispiel 1,
155 Teilen	des Polyetherdiols von Vergleichsversuch 3,
302 Teilen	Hexandiisocyanat-1,6,
51 Teilen	3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin,
49,4 Teilen	(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsaurem Natrium und
3130 Teilen	Wasser.

Die Dispersion besitzt einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-%. Die Dispersion ist bläulich opak. Nach dreiwöchigem Stehen setzt sich der Festkörper in groben Flocken ab, darüber steht ein trübes önnflüssiges Serum. Der Festkörper besitzt 7,4 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 12,5 Milliäquivalent Sulfonatgruppen ($-\text{SO}_3^-$) auf 100 g Festkörper.

Vergleichsversuch 5 (Vergleich im Hinblick auf DE-AS 14 95 745)

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Dispersion aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

1615 Teilen	des Polyesterdiols von Beispiel 1,
77,5 Teilen	des Polyetherdiols von Vergleichsversuch 3,
302 Teilen	Hexandiisocyanat-1,6,
85 Teilen	3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin,
11,4 Teilen	(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsaurem Natrium und
3136 Teilen	Wasser.

Die Dispersion besitzt einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-%. Die Dispersion ist bläustichig weiß. Nach dreiwöchigem Stehen setzt sich der Festkörper langsam ab, darüber bildet sich ein bläulich opakes Serum. Der Festkörper enthält 3,7 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 2,9 g Milliäquivalent Sulfonatgruppen ($-\text{SO}_3^-$) auf 100 g Festkörper.

Beispiel 2

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Dispersion aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

1632 Teilen	des Polyetherdiols von Beispiel 1,
90 Teilen	des Addukts aus (i), (ii) und (iii) von Beispiel 1,
302 Teilen	Hexandiisocyanat-1,6,
85 Teilen	3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin,
11,4 Teilen	(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsaurem Natrium und
3180 Teilen	Wasser.

Die Dispersion besitzt 40 Gew.-% Festkörper. Sie ist bläulich-weiß und zeigt nach 2monatigem Stehen keinen Bodensatz.

Der Festkörper enthält 2,79 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 2,82 Milliäquivalent Sulfonatgruppen (SO_3^-) auf 100 g Festkörper.

Beispiel 3

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Dispersion aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

1632 Teilen	des Polyesterdiols von Beispiel 1,
90 Teilen	des in Beispiel 1 beschriebenen Addukts aus (i), (ii) und (iii),
244 Teilen	3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat,
185 Teilen	Hexandiisocyanat-1,6,

130 Teilen 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin,
 6,7 Teilen (2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsaurem Natrium,
 10 Teilen Hydrazinmonohydrat und
 3447 Teilen Wasser.

Die Dispersion besitzt einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-%. Der Festkörper der Dispersion enthält 2,55 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 1,52 Milliäquivalent Sulfonatgruppen auf 100 g Festkörper. Die Dispersion ist nach der Durchführung der für das Beispiel 1 und die Vergleichsversuche 1 und 2 beschriebenen Untersuchungen dünnflüssig und zeigt kein Sediment.

Beispiel 4

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Dispersion aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

1666 Teilen des Polyesterdiols von Beispiel 1,
 45 Teilen des in Beispiel 1 beschriebenen Addukts aus (i), (ii) und (iii),
 244 Teilen 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat,
 185 Teilen Hexandiisocyanat-1,6,
 107 Teilen 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat,
 13,3 Teilen (2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsaurem Natrium,
 10 Teilen Hydrazinmonohydrat und
 2270 Teilen Wasser.

Die Dispersion besitzt einen Festkörpergehalt von 66 Gew.-%. Der Festkörper der Dispersion enthält 1,31 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 3,08 Milliäquivalent Sulfonatgruppen auf 100 g Festkörper. Die Dispersion ist nach Durchführung der Versuche 2) und 3) nach Beispiel 1 dünnflüssig und stabil. Nach Durchführung des Versuchs 1) haben sich etwa 5% des Festkörpers als Sediment abgeschieden. Jedoch ist dieses aufrührbar und die Dispersion ansonsten unverändert.

Beispiel 5

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Dispersion aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

1666 Teilen des Polyesterdiols von Beispiel 1,
 45 Teilen 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat,
 185 Teilen Hexandiisocyanat-1,6,
 113,9 Teilen 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin,
 5,7 Teilen (2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsaurem Natrium,
 10 Teilen Hydrazinmonohydrat und
 2270 Teilen Wasser.

Die Dispersion besitzt einen Festkörpergehalt von 50 Gew.-%. Der Festkörper der Dispersion enthält 1,31 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 1,32 Milliäquivalent Sulfonatgruppen auf 100 g Festkörper. Die Dispersion ist grobteilig und zeigt nach zwei Wochen ein Sediment, das etwa 20% des Gesamtfestkörpers entspricht.

Beispiel 6

1595 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Polyesterdiols werden bei 100°C im Vakuum von etwa 14 Torr entwässert und nach Zugabe von 135 Teilen des in Beispiel 1 beschriebenen Addukts aus (i), (ii) und (iii) sowie 8,3 Teilen Bis-(2-hydroxyethyl)-methylamin mit einem Gemisch aus 244 Teilen 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat und 185 Teilen Hexandiisocyanat-1,6 versetzt. Die Mischung wird bei 80°C so lange gerührt, bis sie einen Gehalt von 4,37 Gew.-% NCO aufweist. Nach dem Abkühlen auf 50–60°C werden 3550 Teilen wasserfreien Acetons zugegeben. In diese acetonische Lösung wird eine Lösung von 107 Teilen in 220 Teilen Wasser langsam eingerührt. Anschließend werden 10 Teile Hydrazinmonohydrat unverdünnt zugegeben. Nach 10 Minuten Nachrühren werden 8,3 Teile Schwefelsäuredimethylester eingerührt. Danach werden weitere 15 Minuten nachgerührt. Unter lebhaftem Rühren werden jetzt 2075 Teile Wasser eingerührt. Dabei bildet sich eine bläulich-weiße Dispersion des Festkörpers in einer Mischung aus Wasser und Aceton. Nach der destillativen Entfernung des Acetons bleibt eine wäßrige Dispersion des Festkörpers mit einer Konzentration von 50 Gew.-%.

Der Festkörper der Dispersion enthält 4,08 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 3,19 Milliäquivalent quaternierten Stickstoff (= N⁺) auf 100 g Festkörper.

Beispiel 7

1530 Teile des Polyesterdiols von Beispiel 1 werden zusammen mit 263 Teilen des Polyethylenoxiddiols, hergestellt aus äquivalenten Teilen (i) eines Polyethermonoalkohols aus n-Butanol und Ethylenoxid der OH-Zahl

28, (ii) Hexandiisocyanat-1,6 und (iii) Diethanolamin, bei 120°C im Vakuum von 14 Torr entwässert und dann auf 80°C abgekühlt. Dann werden 106,4 Teile eines Addukts von äquivalenten Mengen NaHSO₃ und Buten-2-diol-1,4 sowie 3,8 Mol Propylenoxid zugefügt und gut verrührt. Anschließend wird ein Gemisch aus 343 Teilen 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat und 260 Teilen Hexandiisocyanat-1,6 zugegeben und die Temperatur auf 90°C erhöht. Nach dem Erreichen eines NCO-Gehaltes von 6,1 Gew.-% wird auf 50°C abgekühlt. Dann werden unter gutem Rühren 3645 Teile Wasser langsam abgekühlt. Wenn die gesamte Prepolymer-Mischung in eine wäßrige Emulsion überführt ist, wird ein Gemisch von 199 Teilen 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin und 8,5 Teilen Hydrazinmonohydrat in 225 Teilen Wasser zugetropft. Anschließend wird für 3 Stunden bei gleichzeitiger langsamer Abkühlung auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine feinteilige, dünnflüssige Dispersion des Festkörpers von 40 Gew.-%. Nach 3wöchigem Stehen zeigt sie kein Sediment. Der Festkörper enthält 8,23 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 9,52 Milliäquivalent Sulfonatgruppen auf 100 g Festkörper.

Beispiel 8

- a) 1500 Teile eines Polyethers der OH-Zahl 25, der aus n-Butanol sowie Ethylenoxid und Propylenoxid im Molverhältnis 71 : 29 auf übliche Weise hergestellt ist, werden mit 1165 Teilen 2,4-Diisocyanatotoluol versetzt und in Gegenwart von 2,7 Teilen p-Toluolsulfonsäuremethylester und 0,13 Teilen Zinkacetylacetonat 5 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,7 Teilen Benzoylchlorid erhält man 2665 Teile einer Lösung eines Allophanatdiisocyanats in 2,4-Diisocyanatotoluol mit einem NCO-Gehalt von 17,8 Gew.-%. Der Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten beträgt 35,5 Gew.-%.
- b) 2000 Teile eines Polyesterdiols aus Ethylenglykol und Adipinsäure der OH-Zahl 56 werden bei 100°C im Vakuum von etwa 14 Torr entwässert. Nach dem Abkühlen auf 60°C werden 283 Teile der unter a) beschriebenen Lösung sowie 244 Teile 2,4-Diisocyanatotoluol zugesetzt. Die Mischung wird bei 60°C so lange gerührt, bis der NCO-Gehalt auf 3,35 Gew.-% gefallen ist. Nun werden 5380 Teile wasserfreien Acetons zugegeben, verrührt und die entstandene Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Mischung aus 93,5 Teilen 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 28,6 Teilen (2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsaurem Natrium und 200 Teilen Wasser wird langsam zugesetzt und etwa 5 Minuten verrührt. Darauf werden 4120 Teile entionisierten Wassers unter kräftigem Rühren zugegeben, wobei sich eine bläulich-weiße Dispersion des Festkörpers in einer Mischung aus Wasser und Aceton bildet. Nach der destillativen Entfernung des Acetons bleibt eine wäßrige Dispersion des Festkörpers in Wasser mit einem Festkörpergehalt von 38 Gew.-%.

Die Messung des Teilchendurchmessers mit Hilfe der Lichtstreuung ergibt einen Wert von 210 ± 20 nm. Der Festkörper der Dispersion enthält 3,78 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten und 5,66 Milliäquivalent Sulfonatgruppen (SO₃⁻) auf 100 Teile Festkörper. Die Dispersion übersteht die drei Tests im Anschluß an das Beispiel 3 mit denselben Resultaten wie die Dispersion aus Beispiel 1.

Beispiel 9

Nach Beispiel 1 wird aus Polyesterdiol, dem Addukt aus (i), (ii) und (iii) aus Beispiel 1, Hexamethylendiisocyanat und 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat ein Prepolymer gebildet und in Aceton aufgelöst.

Aus 107 Teilen 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 10 Teilen Hydrazin, 60,5 Teilen einer 17%igen wäßrigen Lösung von 2-aminoethylsulfonsaurem Natrium und 210 Teilen Wasser wird eine Lösung hergestellt und langsam zu der Prepolymerlösung zugesetzt. Nach fünfminütigem Nachrühren werden unter kräftigem Rühren 2880 Teile entionisiertes Wasser langsam eingerührt. Dabei bildet sich eine bläulich-weiße Dispersion des Festkörpers in einer Mischung aus Wasser und Aceton. Nach der destillativen Entfernung des Acetons bleibt eine wäßrige Dispersion des Festkörpers mit einer Konzentration von 50 Gew.-%.

Die Messung der Teilchengröße mit Hilfe der Lichtstreuung ergibt einen Wert von 200 ± 30 nm.

Der Festkörper der Dispersion enthält 2,6 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten und 3,07 Milliäquivalent Sulfonatgruppen (SO₃⁻) auf 100 Teile Festkörper.

Die Dispersion übersteht die drei Tests im Anschluß an das Beispiel 3 mit denselben Resultaten wie die Dispersion aus Beispiel 1.

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**